Über eine durch Sulfurierung erhältliche Monosulfosäure des p-Aminodiphenylamins und ihren Vergleich mit den bekannten p-Aminodiphenylaminsulfosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Bernhard Schöner
aus Freyburg a. Unstrut

Halle a. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses
1908.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. Volhard.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1905 bis 1907 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. unter Beratung und Leitung des Vorstehers dieses Institutes, Herrn Professor Dr. Erdmann, ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Professor Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0127

Einleitung.

Während das von Nietzki und Witt[1]) zuerst dargestellte p-Aminodiphenylamin eine längst bekannte Base ist, welche wissenschaftlich wiederholt[2]) studiert wurde und auch technische Bedeutung, namentlich für den Schwarzdruck[3]) besitzt, ist über Sulfosäuren des p-Aminodiphenylamins bisher nur wenig bekannt.

Hinsichtlich der Monosulfosäuren der Base beschränken sich die Angaben der wissenschaftlichen Literatur 1. auf eine von Paul Fischer[4]) dargestellte p-Aminodiphenylamin-o-sulfosäure, die einzige der fünf theoretisch möglichen Säuren, deren Konstitution feststeht, und 2. eine von Bamberger, Büsdorf und Sand[5]) in geringer Menge gewonnene isomere Sulfosäure. Bei letzterer ist die Stellung der Sulfogruppe unbekannt.

Außerdem findet sich in der Patentliteratur 3. eine p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure von Fränkel und Spiro[6]) beschrieben von ebenfalls unbekannter Konstitution.

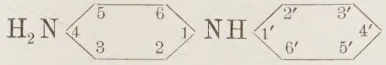
Herr Dr. E. Erdmann hat nun ferner gefunden, daß durch Sulfurierung von p-Aminodiphenylamin unter bestimmten Bedingungen ebenfalls eine Monosulfosäure entsteht. Er stellte mir die Aufgabe, diese leicht zugängliche p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure näher zu studieren, ihre Konstitution zu ermitteln und sie mit den bereits bekannten isomeren Sulfosäuren zn vergleichen.

Nomenklatur.

Bezeichnet man im Diphenylamin die beiden mit Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatome der aromatischen Kerne mit 1 bezw. 1′ und

1) Ber. **12**, 259 und 1401 (1879).
2) Cf. Ikuta, Ann. **243**, 280; Hencke, Ann. **255**, 189.
3) Ed. Ullrich und Fußgänger, Chem. Centr. 1903[I], 103.
4) Ber. **24**, 3800 (1891).
5) Ber. **31**, 1514 (1898); Sand, Dissertation, Zürich 1898.
6) D.R.P. 77536; Friedländer IV. 87.

numeriert in jedem der beiden Kerne die Kohlenstoffatome fortlaufend im Sinne des Uhrzeigers, so erhält man für p-Aminodiphenylamin das nachstehende, den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegte Formelbild:



Fünf verschiedene isomere Monosulfosäuren dieser Substanz sind der Theorie nach möglich, nämlich:

I. 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure
II. 4-Aminodiphenylamin-3-sulfosäure
III. 4-Aminodiphenylamin-2'-sulfosäure
IV. 4-Aminodiphenylamin-3'-sulfosäure
V. 4-Aminodiphenylamin-4'-sulfosäure.

Bekannt ist Nr. I, denn die von P. Fischer durch Synthese gewonnene Sulfosäure muß ihrer Entstehung nach eine 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure sein.

Die übrigen von verschiedenen Forschern bereiteten p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren von vorläufig noch unbekannter Konstitution will ich im folgenden durch Hinzufügung des Anfangsbuchstabens ihres Darstellers bezeichnen, also:

p-Aminodiphenylaminsulfosäure E = der durch Sulfurierung von Erdmann erhaltenen Sulfosäure,

p-Aminodiphenylaminsulfosäure FS = der von Fränkel und Spiro dargestellten und

p-Aminodiphenylaminsulfosäure BS = der von Bamberger, Büsdorf und Sand dargestellten Sulfosäure.

Im ersten Teile dieser Arbeit soll die Darstellung der verschiedenen Sulfosäuren beschrieben und eine Charakteristik jeder einzelnen gegeben werden. Im zweiten Teil wird dann die Konstitution der durch Sulfurierung entstehenden Sulfosäure E experimentell bewiesen; im Anschluß hieran soll die Konstitution der bis jetzt bekannten Isomeren diskutiert werden.

Erster Teil.

Darstellung und Eigenschaften der Aminodiphenylaminmonosulfosäuren.

1) Aminodiphenylaminmonosulfosäure E.

Darstellung.

Das Ausgangsmaterial für diese Sulfosäure ist das p-Aminodiphenylamin. Es wurde aus dem im Handel befindlichen Azofarbstoff „Säuregelb D“ (Sulfanilsäure-azo-diphenylamin) durch Reduktion gewonnen. Zur Reinigung wurde die Base zweimal im Vakuum destilliert. Ihr Siedepunkt war 222° bei 16 mm Druck. Aus dem Schmelzfluß erstarrte sie zu einem strahlig kristallinischen Kuchen, welcher in Stücke zerschlagen und in gut verschlossenem Glase aufbewahrt wurde. Das Pulverisieren der Substanz fand, da sie sich an der Luft allmählich oxydiert, immer erst kurz vor der Sulfurierung statt.

Der Schmelzpunkt dieses p-Aminodiphenylamins lag bei 75,5°.[1])

Eine größere Anzahl verschiedener Sulfurierungsversuche, bei denen die Stärke der Schwefelsäure, ihre Menge und die Höhe der Temperatur variiert wurden, ergab, daß eine glatte Sulfurierung der Base sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen erzielen läßt.

Mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure tritt auch bei stundenlangem Erhitzen auf 120° keine Sulfurierung ein. Rauchende Schwefelsäure von 25 %, 15 %, 12 % Anhydridgehalt wirkt beim Erwärmen um so schneller auf p-Aminodiphenylamin ein, je stärker die Säure ist; dabei färbt sich aber die gegen alle Oxydationsmittel sehr empfindliche Base leicht grün, es entwickelt sich schweflige Säure und teilweise Verharzung tritt ein.

In normaler Weise verläuft der Prozeß nach folgender Vorschrift:

Es wird durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure zu gewöhnlicher eine Säure von genau 100 % H_2SO_4 bereitet.

---

1) O. Fischer und L. Wacker (Ber. **21**, 2614) geben für die aus dem Schmelzfluß erstarrte Base den Schmelzpunkt 75° an.

In 1500 g dieser Schwefelsäure, deren richtiger Gehalt durch Titrierung festgestellt ist, werden 500 g fein gepulvertes p-Aminodiphenylamin unter ständigem Rühren und unter Kühlung mit kaltem Wasser allmählich eingetragen. Die Temperatur soll hierbei nicht über 30° steigen.

Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze im Ölbad bis auf 120° erhitzt und zwei bis drei Stunden auf dieser Temperatur erhalten, während ein mechanisches Rührwerk die Masse gleichmäßig durchmischt. Wenn eine herausgenommene Probe sich klar in Sodalösung löst, ist die Sulfurierung beendet. Die etwas abgekühlte Schmelze wird in dünnem Strahle unter lebhaftem Umrühren in 7 bis 8 Liter Wasser gegossen. Der größte Teil der Sulfosäure scheidet sich sofort in Form eines fast farblosen oder hellgrünlich gefärbten Niederschlages aus, ein kleiner Teil kristallisiert erst nach 24stündigem Stehen allmählich heraus. Am folgenden Tage wird die Sulfosäure auf ein Nutschfilter gebracht, abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Auf Tonteller gestrichen und dann getrocknet, wiegt das so erhaltene Rohprodukt 600 g.

Die rohe Sulfosäure wird in möglichst wenig Sodalösung unter Zusatz von etwas Natriumsulfit gelöst, wenn nötig, filtriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Kristallisation aus Wasser ist sie leicht vollständig zu reinigen.

Als dieses Sulfurierungsverfahren feststand, fand ich versteckt in einem Patente der Höchster Farbwerke[1]) auf ein Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe der Safraninreihe eine kurze Bemerkung, nach der eine p-Aminodiphenylaminsulfosäure darstellbar wäre durch Lösen in drei Teilen gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen auf 170°. Ich habe diese Angabe nachgearbeitet, jedoch mit schlechtem Resultat. Erhitzt man kurze Zeit, $^1/_2$ Stunde lang, auf die angegebene Temperatur, so wird nur ein kleiner Teil des p-Aminodiphenylamins sulfuriert (der Versuch ergab 1 g Sulfosäure aus 5 g Base, entsprechend 14,6 % der Theorie); erhitzt man länger, so entwickeln sich Ströme von schwefliger Säure, und es tritt Verharzung sowohl der Base wie der entstehenden Sulfosäure ein.

Hingegen gestattet die oben angegebene Vorschrift, reine p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure auf einfache und sichere Art in einer Ausbeute zu gewinnen, welche der angewendeten Menge p-Aminodiphenylamin mindestens gleichkommt.

---

1) D.R.P. 49853; Friedländer II, 161.

Zusammensetzung.

Die aus heißem Wasser in Nadeln kristallisierte Substanz enthält 2 Moleküle Kristallwasser, nach dem Trocknen bei 105° hatte sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2SO_3$.

I. Wasserbestimmung.

0,6660 g erst auf Ton abgesaugter, dann wiederholt zwischen Fließpapier abgepreßter Kristalle verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0801 g.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3 + 2$ aq (Mol = 298,00)
H_2O 12,03 %	12,00 %

II. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2220 g Substanz gaben

0,4430 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.

III. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,3106 g Substanz gaben

28,1 ccm N bei 8,7° und 763,0 mm Druck.

IV. Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Ätzkali und Salpeter im Silbertiegel nach Liebig.

0,4838 g Substanz gaben

0,4215 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ (M = 262,24)
C 54,42	54,50
H 4,71	4,56
N 11,06	10,62
S 11,96	12,13

Eigenschaften.

Die p-Aminodiphenylaminsulfosäure E ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. In heißem Wasser löst sie sich nicht unerheblich, beim Erkalten scheidet sie sich aus dieser Lösung in feinen, zu Büscheln vereinigten, weißen Nadeln ab, welche, wie die obige Analyse zeigt, 2 Moleküle Kristallwasser enthalten. Die feinen, voluminösen Nadeln müssen sehr sorgfältig abgepreßt werden, um alles mechanisch aufgesogene Wasser zu entfernen, man kann sonst bei der Analyse um mehrere Prozente zu viel Wasser erhalten.

Die Wasserlöslichkeit der bei 105° getrockneten Substanz wurde durch folgende Versuche genau bestimmt.

1. Löslichkeit in siedendem Wasser.

a) 2,4260 g der Sulfosäure wurden mit 250 ccm Wasser (kalt gemessen) 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht, ohne daß die Substanz

sich völlig löste. Dann wurde durch ein gewogenes Filter, das sich in einem Heißwassertrichter befand, filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wog bei 105° getrocknet 0,5162 g. Es waren also gelöst 1,9098 g. Zur Kontrolle wurde das Filtrat in der Platinschale zur Trockne eingedampft, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Trockenrückstandes betrug 1,8992 g. Das Mittel der beiden durch Wägung ermittelten Zahlen beträgt $\frac{1{,}9098 + 1{,}8992}{2} = 1{,}9045$ g. Hiernach lösen sich im Liter Wasser bei Siedehitze 7,618 g Sulfosäure.

b) 2,5714 g Sulfosäure wurden in gleicher Weise mit 250 ccm Wasser in der Siedehitze behandelt. Der ungelöst gebliebene Rückstand betrug 0,6774 g. Gelöst waren 1,8940 g oder im Liter 7,576 g.

Als Mittel der beiden Versuche a und b ergibt sich für die Löslichkeit der Sulfosäure im Liter Wasser bei Siedehitze der Wert 7,597 g.

2. Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur.

100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von 12,9°, welche hergestellt war durch 3tägiges Stehenlassen einer heiß gesättigten Lösung und Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kristalle, wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und bei 105° getrocknet. Der Rückstand wog 0,0740 g. Es lösen sich also in kaltem Wasser von 12,9° nicht mehr als 0,740 g im Liter.

Die Differenz der Bestimmungen 1 und 2 ergibt mit 0,6857 g die Menge der Sulfosäure, welche aus 100 ccm kochend gesättigter Lösung auskristallisiert. Ein direkt angestellter Versuch gab fast genau den gleichen Wert.

Beim Liegen an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, färbt sich die anfangs weiße Sulfosäure durch oberflächliche Oxydation grünlich. Diese grünliche Farbe entsteht auch in der Sulfurierungsschmelze, sobald durch zu hohen Anhydridgehalt und zu hohe Temperatur Oxydation der Sulfosäure eintritt. Das Grün schlägt bei Zusatz von Alkali in Violett um. In gleicher Weise färben sich wässerige Lösungen bei längerem Stehen an der Luft oder beim Eindampfen grün. Durch Zusatz kleiner Mengen schwefliger Säure zur Lösung läßt sich die Oxydation verhindern. Umkristallisierte feuchte Sulfosäure trocknet man, um sie rein weiß zu erhalten, am besten im Vakuum.

Eine sehr charakteristische Farbenreaktion gibt die wässerige Lösung der Sulfosäure auf Zusatz von Eisenchlorid oder von verdünnter, mit Essigsäure versetzter Kaliumbichromatlösung, nämlich eine intensiv rotgelbe Färbung. Durch diese Reaktion unterscheidet sich die p-Aminodiphenylaminsulfosäure E von ihren sämtlichen bekannten Isomeren.

Salze der p-Aminodiphenylaminsulfosäure E.

Natriumsalz.

Das Natriumsalz der Sulfosäure E ist in Wasser leicht löslich. Zu seiner Darstellung wurde reine gepulverte Sulfosäure in heißem Wasser suspendiert und eine Lösung von kohlensaurem Natrium hinzugefügt, bis eben klare Lösung eingetreten und die Reaktion alkalisch war. Zu der Lösung wurde, um Oxydation zu vermeiden, eine geringe Spur schwefligsaures Natrium zugefügt und dann bis zur Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurde die in kristallinischen Krusten erfolgte Ausscheidung auf einem Nutschfilter abgesaugt, wiederholt mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Der Natriumgehalt entspricht der Formel $C_{12}H_{11}N_2SO_3Na$.

0,2479 g Natriumsalz gaben 0,0615 g Na_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2SO_3Na$ (M = 284,12)
Na 8,05	8,05 %

Bei längerem Stehen einer wässerigen Lösung an der Luft nimmt das Natriumsalz, wie auch andere Salze dieser Sulfosäure, einen Geruch nach Carbylamin an.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz der Sulfosäure ist etwas schwerer löslich als das Natriumsalz und deshalb leicht rein zu erhalten. Dargestellt wurde es durch Neutralisation der feingepulverten, in Wasser suspendierten Sulfosäure mit $\frac{N}{10}$-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingedampft bis zur beginnenden Kristallisation. Das Kaliumsalz schied sich in schwach rötlich gefärbten körnigen Kriställchen aus. Auf Ton abgesaugt und zwischen Fließpapier gepreßt erwies sich das Salz als wasserfrei, da das Gewicht durch Trocknen bei 105° nicht abnahm.

0,8396 g trockenes Kaliumsalz gaben 0,2440 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2SO_3K$ (M = 300,09)
K 13,05°	12,95 %

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde hergestellt durch Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser bis zur Lösung. Das überschüssige Baryum

wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Lösung entfernt. Die rötlich gefärbte Lösung wurde dann mit Hilfe eines Bunsenschen Ventils bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und in eine Schale gegossen, wo sie 24 Stunden sich überlassen blieb. Das Baryumsalz hatte sich dann als körniger kristallinischer Niederschlag ausgeschieden, der zum größten Teile fest an der Schale haftete. Nach dem Trocknen auf Ton oder Fließpapier stellt es ein hellgraues, kristallinisches Pulver dar. Es enthält 6 Moleküle Kristallwasser.

Wasserbestimmung.

1,4394 g lufttrockenes Baryumsalz verloren bei 105° 0,1968 g. Bei weiterem Erhitzen auf 140° blieb das Gewicht konstant.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2Ba + 6\,aq$ (M = 766,2)
H_2O 13,67	14,00 %

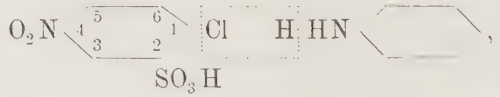
Baryumbestimmung.

0,5835 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,2058 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ (M = 658,9)
Ba 20,76	20,64 %

2) 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure.

Paul Fischer[1]) kondensierte Anilin und 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure. Er gewann so eine Nitrodiphenylaminmonosulfosäure nach dem Schema



welche durch Reduktion in 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure übergeht.

Diese Sulfosäure ist im hiesigen Institut von dem Assistenten Herrn Dr. Stohr nach den Angaben Fischers hergestellt worden. Die Ausbeute betrug aus 85 g 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure 71 g Baryumsalz der Nitrodiphenylaminsulfosäure und daraus durch Reduktion mit Eisenoxydulhydrat nach der Methode von Claisen[2]) 37 g Aminosulfosäure. Dieses Präparat wurde mir von Herrn Dr. Erdmann zum Vergleich mit den anderen Isomeren übergeben.

Da die freie Sulfosäure von Fischer nicht analysiert worden ist, habe ich eine Elementaranalyse ausgeführt.

1) Ber. 24, 3798, 3800 (1891).
2) Ber. XII, 1946.

Kristallwasserbestimmung.

0,5348 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0348 g.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$
H_2O 6,51	6,38 %

Elementaranalyse.

0,2205 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,4438 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ (M = 262,24)
C 54,89	54,50
H 4,73	4,58

Ferner wurde die Löslichkeit der Sulfosäure in Wasser bestimmt.

1. 5,1675 g wurden mit 100 ccm Wasser 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand bei 105° getrocknet wog 3,6836 g.

Es lösen sich also bei Siedehitze 14,839 g im Liter Wasser.

2. 50 ccm kaltgesättigter Lösung ($t = 17{,}6°$) lieferten nach dem Eindampfen und Trocknen bei 105° 0,0860 g Rückstand. Es lösen sich also in Wasser von 17,6° 1,720 g im Liter.

Aus heißer wässeriger Lösung erhielt ich die Säure nicht, wie Fischer angibt, in dunkelgefärbten, sondern in weißen Kristallblättchen. Sie scheiden sich bei schneller Abkühlung so fein aus, daß sie der Flüssigkeit ein schillerndes Aussehen geben. Unter dem Mikroskop gesehen, bestehen diese Blättchen meist aus einzelnen Kristallindividuen, nicht aus Aggregaten.

Die Substanz ist in trockenem Zustande gut haltbar, bei langem Aufbewahren färbt sie sich durch Luft und Licht violett.

Farbreaktionen.

Folgende Farbreaktionen werden mit der wässerigen Lösung der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure erhalten.

Mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, welche nach längerem Stehen in ein bläuliches Grün umschlägt.

Chlorkalklösung erzeugt bei Gegenwart von viel Salzsäure die von Fischer beschriebene Blaufärbung. Dabei tritt zuerst ebenfalls die durch Eisenchlorid hervorgerufene rotviolette Färbung auf, welche

aber sehr schnell in eine blauviolette übergeht. Schließlich wandelt sich die Färbung bei längerem Stehen wie bei der Eisenchloridreaktion in eine grüne um. Bei sehr langem Stehen in verdünnter Lösung geht aber die Farbe wieder in Violett über, wie Fischer es beschreibt.

Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat erzeugt bordeauxrote Färbung.

Zu den charakteristischen Unterschieden, welche die 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure durch die geschilderten Farbenreaktionen, die viel stärkere Löslichkeit in Wasser, die Kristallform gegenüber der isomeren Sulfosäure E besitzt, kommt noch hinzu, daß ihr Baryumsalz nach Fischer nur mit 1 Mol. Kristallwasser und nicht wie das Baryumsalz der Sulfosäure E mit 6 Mol. Wasser kristallisiert.

3) p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure FS.

Diese dritte p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure wurde von Fränkel und Spiro[1]) durch Einwirkung von Sulfiten auf Nitrosodiphenylamin erhalten. Ich habe die Sulfosäure in größerer Menge hergestellt. Da sie nach den kurzen Angaben der Patentschrift keineswegs ohne weiteres in befriedigender Reinheit und Ausbeute zu gewinnen ist, so beschreibe ich das nach einer Anzahl von Versuchen als das beste von mir ermittelte Verfahren.

a) Darstellung von p-Nitrosodiphenylamin.

Das Ausgangsprodukt der Darstellung bildet das Diphenylamin, welches nach den Angaben von Witt[2]) leicht in beliebigen Mengen und in fast theoretischer Ausbeute in Diphenylnitrosamin überzuführen ist.

Aus 500 g reinstem Diphenylamin (Diphenylamin puriss. cryst. albiss. von Merck) wurden 529 g Nitrosamin in hellgelben Kristallen gewonnen; 43 g ließen sich noch aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser ausfällen; dieses Nitrosamin war weniger rein und blieb für die weitere Verarbeitung unberücksichtigt.

Zur Umlagerung in p-Nitrosodiphenylamin[3]) wurden 500 g auf dem Wasserbade getrocknetes Diphenylnitrosamin mit 1500 ccm Alkohol

1) D.R.P. Nr. 77536 Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation Bd. IV, S7. Das Patent wurde übertragen auf die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (nicht auf die Badische Anilin- und Sodafabrik, wie Friedländer irrtümlich bemerkt), ist aber erloschen.

2) Ber. 8, 855; vgl. auch Lachmann, Ber. **33**, 1026.

3) Cf. O. Fischer und E. Hepp, Ber. **19**, 2994.

(96 %) angerieben, in einen Porzellantopf von 8 Liter Inhalt übergeführt und hier mit 2500 ccm alkoholischer Salzsäure (bereitet durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in absoluten Alkohol bis zu einem Gehalt von 240 g im Liter) übergossen. Der Porzellantopf wurde zur Kühlung in kaltes Wasser gestellt. Beim Umrühren steigt die Temperatur bis 30°; das Nitrosamin geht allmählich in Lösung und nach einer halben Stunde beginnen sich rotbraune Kristalle von salzsaurem p-Nitrosodiphenylamin abzuscheiden. Nach vierstündigem Stehen werden die Kristalle auf ein Nutschfilter gebracht, abgesaugt und vorsichtig getrocknet.

Für einen glatten Verlauf dieser Umlagerung kommt es sehr auf die Stärke und die Einwirkungsdauer der alkoholischen Salzsäure an. Bei zu starker Säure oder zu langer Einwirkung entsteht an Stelle des gewünschten Nitrosodiphenylamins eine intensiv grün gefärbte Substanz, welche sich in Natronlauge nicht mehr löst.

Verfährt man genau nach der gegebenen Vorschrift, so ist die Ausbeute an salzsaurem p-Nitrosodiphenylamin eine recht gute. Es werden davon 110 % des angewandten Diphenylamins erhalten.

Um aus dem salzsauren Salz die freie Base zu gewinnen, löst man das Salz in Natronlauge und fällt die Base durch Kohlendioxyd. Der Körper kann dann zur vollständigen Reinigung noch aus Benzol umkristallisiert und in grünen Täfelchen gewonnen werden.

b) Gewinnung von p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure FS.

Nach Fränkel und Spiros Vorschrift soll man 19,8 Gewichtsteile p-Nitrosodiphenylamin in Natronlauge lösen, mit 50 Gewichtsteilen neutralem Natriumsulfit kochen, bis die ursprünglich rotgelbe Farbe der Lösung mißfarben bräunlich wird, dann ansäuern und von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrieren. Die neue Säure soll sich dann aus der nochmals aufgekochten Lösung abscheiden.

Ich versuchte nach diesem Rezept zu arbeiten und erhielt auch die Sulfosäure, aber in schlechter Ausbeute und in unreinem Zustande. Durch das Kochen mit Natronlauge erleidet das Nitrosodiphenylamin erhebliche unerwünschte Zersetzungen, wie der dabei auftretende starke Isonitrilgeruch zeigt. Daher ersetzte ich die Natronlauge durch Soda. Bei folgender Arbeitsweise gewann ich gegen 70 % der theoretischen Ausbeute.

47 g salzsaures p-Nitrosodiphenylamin, 38 g kohlensaures Natrium und 100 g Natriumsulfit wurden in 500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt und zehn Minuten lang gekocht, bis

sie sich entfärbt hatte. Dann wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 40 ccm konzentrierter überschüssiger Salzsäure versetzt und nochmals aufgekocht. Dabei scheidet sich bereits Sulfosäure in kristallinischem Zustande aus. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Auf dem Wasserbade getrocknet betrug er 30 g. Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch geringe Mengen (5 g) eines dunkel gefärbten Produktes gewinnen.

Zur weiteren Reinigung löst man die Sulfosäure in Soda unter Zusatz von etwas Natriumsulfit, schüttelt die alkalische Lösung wiederholt mit Äther aus, so lange dieser sich färbt, und fällt dann die Sulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus als fast weißen Niederschlag, der so voluminös ist, daß auch nicht sehr konzentrierte Lösungen beim Ansäuern völlig gelatinös gestehen. Abgesaugt und getrocknet stellt die Substanz ein hellgraues, an der Luft wenig veränderliches Pulver dar.

Die so gewonnene Sulfosäure wurde zur Analyse aus der 100fachen Menge heißen Wassers unter Zusatz von ein wenig Natriumbisulfitlösung (um Oxydation möglichst zu vermeiden) umkristallisiert. Sie wurde in Kristallen von hellbrauner Farbe erhalten.

Kristallwasserbestimmung.

I. 0,2791 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0483 g.
II. 1,0370 g verloren bei 105° 0,1819 g.

Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3 + 3\,aq$ (M = 315,9)
H_2O	I 17,30	16,98 %
	II 17,54	

Elementaranalyse.

0,2308 g trockner (105°) Substanz gaben
0,4593 CO_2 und 0,0946 g H_2O.

Schwefelbestimmung.

0,5278 g Substanz gaben
0,4623 g $BaSO_4$.

Stickstoffbestimmung.

0,4108 g Substanz gaben
37,3 ccm N bei 21,3° und 756,5 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ (M = 262,24)
C 54,27	54,50
H 4,58	4,58
N 10,48	10,62
S 12,03	12,13

Eigenschaften.

Die Sulfosäure FS kristallisiert aus Wasser in eigentümlich spießigen, aus Zwillingsverwachsungen gebildeten Kristallen, wurde aber bei schnellem Abkühlen in feinen weißen Nädelchen erhalten. Auf dem Platinblech erhitzt, blähen diese Kristalle sich auf unter Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle.

Die Farbreaktionen, welche diese Sulfosäure mit Oxydationsmitteln gibt, sind sehr ähnlich denen der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure, mit Eisenchlorid liefert die wässerige Lösung eine violettrote, dann in grün umschlagende Färbung, mit Kaliumbichromatlösung und Essigsäure eine bordeauxrote Farbe, die bald mißfarbig, schließlich fast schwarz wird.

Löslichkeit in Wasser.

1. Bei Siedehitze.

a) 5,2867 g Sulfosäure FS wurden mit 250 ccm Wasser 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert und mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das gesamte Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand bei 105° getrocknet. Er betrug 2,4138 g. Es lösten sich also bei 100° 2,4138 g in 250 ccm oder 9,6552 g im Liter Wasser.

b) 4,2844 g wurden wie in a behandelt und die Lösung durch ein gewogenes Filter filtriert. Der ungelöste Rückstand auf dem Filter wurde bei 105° getrocknet und gewogen. Er betrug 1,8745 g. Es lösten sich somit bei 100° 2,4099 g in 250 ccm oder 9,6396 g im Liter Wasser.

Im Mittel beider Bestimmungen a und b lösen sich bei Siedehitze 9,6474 g Sulfosäure im Liter Wasser.

2. Löslichkeit im kalten Wasser.

100 ccm einer kalt gesättigten Lösung hinterließen einen Trockenrückstand (bei 105° getrocknet) von 0,3865 g (Temperatur der Lösung 16,0°).

Hiernach lösten sich im Liter Wasser von 16° 3,865 g der Sulfosäure FS.

Salze der p-Aminodiphenylaminsulfosäure FS.

Kaliumsalz.

5,28 g der Sulfosäure wurden mit 1,38 g trocknem Kaliumkarbonat in 125 ccm Wasser heiß gelöst. Beim Eindampfen schied sich das Kaliumsalz in hellbraunen Kristallen ab. Diese wurden abgesaugt und bei 105° getrocknet. Das Salz enthält kein Kristallwasser. Das trockne Salz wurde im Platintiegel in K_2SO_4 übergeführt und gewogen.

0,4022 g Substanz gaben 0,1153 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2SO_3K$ (M = 300,09)
K = 12,87 %	12,95 %

Baryumsalz.

5 g der Sulfosäure wurden mit überschüssigem, aufgeschlämmtem Baryumkarbonat einige Zeit gekocht. Dann wurde filtriert und mit einem Bunsenschen Ventil eingedampft. Das Baryumsalz, das leicht löslich ist, scheidet sich kristallinisch und hellgrau gefärbt aus. Es enthält Kristallwasser.

Kristallwasserbestimmung.

0,6511 g Substanz verloren durch Trocknen bei 105° 0,0748 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2Ba + 5$ aq (M = 748,3)
H_2O 11,49 %	11,95 %

Baryumbestimmung.

0,5763 g trockner Substanz gaben 0,2001 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ (M = 658,9)
Ba 20,44 %	20,70 %

4) p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure BS.

Zur Darstellung dieser vierten Monosulfosäure des p-Aminodiphenylamins wurden die Angaben von Henry J. S. Sand[1]) nachgearbeitet. Das Ausgangsmaterial hierfür bildet das Nitrosobenzol, welches ich aus selbst dargestelltem, reinem Phenylhydroxylamin nach der Vorschrift von Bamberger[2]) gewann. Durch Abtreiben mit Wasserdampf gereinigt ging das Nitrosobenzol als grünes Öl über, das beim

1) Zur Kenntnis von Alkylnitrosokörpern. Inaugural-Dissertation Zürich 1898, S. 71.

2) Ber. 27, 1555 (1894); vgl. auch Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers 1905, S. 194.

Erkalten zu schönen weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 66—67° erstarrte. Von diesem Präparat wurden 32 g gewonnen.

Das Nitrosobenzol erleidet nach Bamberger und Büsdorf[1]) unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure eine Polymerisation in folgender Weise:

$$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{N} + C_6H_4\overset{\overset{H}{|}}{\cdot}NO = C_6H_5\overset{\overset{OH}{|}}{N} - C_6H_4 \cdot NO.$$

Dieses Reaktionsprodukt, p-Nitrosodiphenylhydroxylamin, habe ich nach den zitierten Angaben von Bamberger und Büsdorf ohne Schwierigkeit erhalten (24 g).

Drei verschiedene Versuche, aus diesem Nitrosokörper durch Einwirkung von schwefliger Säure eine einheitliche Aminodiphenylaminsulfosäure zu gewinnen, hatten indessen ein schlechtes Ergebnis. Bei Einwirkung schwefliger Säure auf das in kochendem Wasser suspendierte p-Nitrosodiphenylhydroxylamin geht nur wenig Substanz in Lösung. Hiervon ist ein Teil p-Aminodiphenylamin, welches aus der mit Soda neutralisierten Lösung, so wie es Sand angibt, durch Extraktion mit Äther entfernt wurde. Der in der alkalischen Lösung zurückbleibende Anteil ist gering und sehr dunkel gefärbt. Beim Eindampfen und Ansäuern der Lösung scheidet er sich als undeutlich kristallinische Masse ab, die unter dem Mikroskop keinen einheitlichen Eindruck macht.

Die Farbreaktionen, welche die wässerige Lösung dieser Substanz mit Oxydationsmitteln liefert, haben Ähnlichkeit mit denen der 4-Amino-2-sulfosäure, sind aber von weniger reiner Nuance.

Um zu ermitteln, wieviel an Sulfosäure bei dieser Reaktion überhaupt entsteht, wurde folgender Versuch angestellt.

12 g Nitrosodiphenylhydroxylamin wurden mit Wasser angerieben, $^3/_4$ Stunden unter Einleiten von Schwefeldioxyd gekocht und filtriert. Das Filtrat wurde mit Barytwasser neutralisiert, der überschüssige Baryt mit Kohlendioxyd entfernt. Nachdem die Lösung des Baryumsalzes mit Äther ausgeschüttelt war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedampft. Der schwarze Rückstand wurde bei 105° getrocknet und gewogen. Er betrug nur 0,71 g.

Es geht hieraus hervor, daß nur ein sehr geringer Teil des Nitrosodiphenylhydroxylamins auf diese Weise in Sulfosäure über-

1) Büsdorf, Dissertation, Köln 1896, S. 61; Bamberger, Büsdorf und Sand, Ber. **31**, 1514 (1898).

geführt wird. Die Sulfosäure ist sehr unrein und wahrscheinlich ein Gemenge von 2 Isomeren.

Es wäre sehr viel von dem in größeren Mengen nicht ganz leicht zu beschaffenden Material erforderlich gewesen, um diese Nebenreaktion aufzuklären und die entstehende Aminodiphenylaminsulfosäure bezw. die verschiedenen Aminodiphenylaminsulfosäuren in reinem Zustande zu isolieren. Hierauf mußte verzichtet werden.

Zweiter Teil.

Über die Konstitution der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren.

I. Konstitution der p-Aminodiphenylaminsulfosäure E.

Dem ersten Weg, den ich einschlug, um die Konstitution der durch Sulfurierung aus p-Aminodiphenylamin erhaltenen Sulfosäure zu ermitteln, lag folgender Gedanke zugrunde: Durch Diazotieren und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit Alkohol[1]) sollte NH_2 gegen H ausgetauscht, also die Aminodiphenylaminsulfosäure in eine Diphenylaminsulfosäure übergeführt werden. Ersetzte man in letzterer durch Schmelzen mit Ätzkali die Sulfogruppe durch ein Hydroxyl, so konnte man erwarten, zu einem Oxydiphenylamin von bekannter Zusammensetzung zu gelangen. Stand das Hydroxyl hier etwa in Parastellung, so war die Diphenylaminsulfosäure eine Paraverbindung

und die p-Aminodiphenylaminsulfosäure E konnte dann nur die an und für sich wahrscheinlichste Konstitution

besitzen, da im Diphenylamin nur zwei Parastellen zum Stickstoff vorhanden sind.

In Ausführung dieses Planes habe ich zunächst die Diazoverbindung der Aminodiphenylaminsulfosäure E dargestellt.

Diazodiphenylaminmonosulfosäure E (Diphenylaminsulfondiazid).

Wegen der Schwerlöslichkeit der Sulfosäure E in kaltem Wasser wurde die Diazotierung in der Weise ausgeführt, daß eine Lösung ihres Natriumsalzes (1 Mol.) mit einer äquivalenten Menge Natriumnitritlösung (1 Mol.) vermischt, und diese Mischung in verdünnte Säure eingetragen wurde.

1) Nach P. Griess, Ann. **137**, 67 (1866).

Im einzelnen verfuhr ich folgendermaßen:

30 g der Sulfosäure E wurden mit 6 g kohlensaurem Natrium in 200 ccm Wasser gelöst, andrerseits 8 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser. Beide Lösungen wurden vermischt. Darauf wurde die Mischung unter beständigem Rühren in eine Schale mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure in dünnem Strahle eingegossen. Bereits beim Eingießen begann sich die Diazoverbindung als hellgelber pulverig-kristallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehen wurde dieser Niederschlag abgesaugt. Da der Versuch ergab, daß die Diazoverbindung gegen kalte Sodalösung vollkommen beständig ist und dadurch nicht gelöst wird, so war es leicht, sie von etwa beigemengter unveränderter Aminosulfosäure zu trennen. Die ausgeschiedene Diazoverbindung wurde vom Filter genommen, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium verrieben, abermals abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Schließlich wurde sie im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Diazoverbindung unter Zurücklassung von schwer verbrennlicher Kohle. Die Verpuffung ist nicht so lebhaft, daß sie bei der Analyse Schwierigkeit bereitet, wenn die Substanz mit dem Oxydationsmittel (Bleichromat oder Kupferoxyd) gemischt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

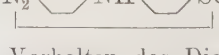
I. 0,1998 g Substanz gaben
0,3830 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

II. 0,1725 g Substanz gaben
21,4 ccm N bei 8,0° und 757,0 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3SO_3$ (M = 273,17)
C 52,28	52,32 %
H 3,31	3,29 %
N 15,02	15,30 %

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{12}H_9N_3SO_3$. Hiernach ist dieser Diazokörper als ein inneres Salz aufzufassen, gerade so wie die Diazobenzolsulfosäure oder Diazonaphtalinsulfosäure, welche aus der Sulfanilsäure bezw. der Naphthionsäure erhalten werden.

Der empirischen Formel $C_{12}H_9N_3SO_3$ entspricht die Konstitutionsformel



mit welcher das sonstige Verhalten des Diazokörpers in völliger Übereinstimmung steht. Er ist, wie das Verhalten gegen Soda beweist,

keine freie Säure, sondern das Anhydrid einer solchen, bezw. ein inneres Salz, und wäre daher richtiger nicht als Diazodiphenylaminmonosulfosäure, sondern als Diphenylaminsulfondiazid zu bezeichnen.

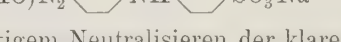
Die Diazoverbindung hat eine lebhaft gelbe Farbe (ähnlich der Diazonaphtalinsulfosäure aus Pirias Naphthionsäure).

Das Diphenylaminsulfondiazid vereinigt sich leicht mit Phenolen, Naphtolen und ihren Sulfosäuren zu Azofarbstoffen, wenn auch die Kombination schon wegen der Schwerlöslichkeit der Diazoverbindung nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit zur Vollendung der Reaktion erforderlich ist.

β-Naphtol-Natrium liefert hierbei einen bordeauxroten Farbstoff.

Die Farbstoffkombination mit β-Naphtoldisulfosäure R, hergestellt durch Eintragen der in Wasser suspendierten Diazoverbindung in eine mit Soda versetzte Lösung von „Rotsalz", ist violett und ziemlich schwer löslich; auf Zusatz von Natronlauge oder überschüssiger Ammoniaklösung wird die Färbung intensiv rot, durch Essigsäure blau.

Das Diphenylaminsulfondiazid ist sehr beständig, im trockenen Zustande sowohl, wie selbst gegen heißes Wasser.[1]) Aus letzterem läßt es sich umkristallisieren. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser, besonders auch in Sodalösung, fast unlöslich in Alkohol. Leicht gelöst wird es von konzentrierter Salzsäure sowohl wie von Ätzalkalien, von letzteren mit intensiv roter Farbe. Während die basischen Eigenschaften der Verbindung offenbar auf das im Diphenylamin intakt gebliebene Imid NH zurückzuführen sind, muß angenommen werden, daß mit Ätzalkalien zunächst Bildung des Natriumsalzes der Diazodiphenylaminsulfosäure



eintritt. Denn bei sofortigem Neutralisieren der klaren, gelbroten Lösung mit Salzsäure erhält man wieder unveränderte Diazoverbindung zurück. Beim Stehen der ätzalkalischen Lösung findet aber sehr schnell tiefgreifende Veränderung statt, denn schon eine kurze Einwirkung von Natronlauge auf die Diazoverbindung bewirkt, daß die Lösung sich beim Ansäuern intensiv dunkelgrün färbt. Diese Färbung läßt auf Bildung einer Nitrosoverbindung schließen. Die neu gebildete Verbindung hat aber auch wieder die Eigenschaft einer primären Base, sich diazotieren zu lassen. Es kann die Annahme nicht von der Hand gewiesen werden, daß hier eine Umlagerung der Diazoverbindung

1) Nach Ikuta (Ann. **243**, 281 [1887]) ist auch das schwefelsaure Diazodiphenylamin gegen heißes Wasser sehr beständig.

in das isomere Nitrosamin

stattfindet.[1])

Folgender Versuch bekräftigt diese Annahme: Eine Paste der Diazoverbindung, entsprechend 11 g trockner Substanz, wurde in 70 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,30 gelöst. Die gelbrote Lösung war nach zweistündigem Stehen fast fest geworden von einem voluminös ausgeschiedenen Natriumsalz.

Die Menge wurde nunmehr mit Essigsäure angesäuert, und die entstandene Lösung, deren Farbe gelbrot bleibt, mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, welcher sich allmählich zu Boden setzt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, häufig mit Alkohol gewaschen, dann wieder in Wasser gelöst, von etwas ungelöst gebliebener, unveränderter Diazoverbindung abfiltriert und abermals mit Alkohol ausgefällt. Schließlich wurde der Niederschlag auf dem Filter mit Äther gewaschen und bei 70° getrocknet.

Analyse.

0,1536 g gaben 0,2774 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3SO_4$ (M = 291,05)
C 29,45	49,09 %
H 3,88	3,78 %

Die gefundenen analytischen Werte entsprechen einer Verbindung von der Zusammensetzung des Diphenylaminsulfondiazids + ein Molekül Wasser.

Die Substanz war aschefrei, sie verpufft nicht mehr beim Erhitzen. In Wasser ist sie sehr leicht mit gelbroter Farbe löslich, auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbe grün.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung wird eine Diazoverbindung erzeugt, welche mit β-Naphtoldisulfosäure R einen rotvioletten Azofarbstoff liefert. Dieser Farbstoff ist nicht etwa identisch mit dem vorerwähnten aus Diphenylaminsulfondiazid und β-Naphtoldisulfosäure R entstehenden Farbstoff. Denn letzterer wird bei Zusatz von Essigsäure blau, ersterer gelbrot.

1) Gewissermaßen eine umgekehrte Reaktion, die Umwandlung von p-Nitrosodiphenylamin in Diazodiphenylaminsulfat unter dem Einfluß überschüssiger salpetriger Säure hat Ikuta beschrieben (Ann. **243**, 283 [1887]).

Versuche zur Überführung des Diphenylaminsulfondiazids in Diphenylaminmonosulfosäure.

1. Es wurden mehrere Versuche zunächst angestellt, um nach der von Griess angegebenen Methode, nämlich durch Erhitzen mit Alkohol, die Azogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

a) Durch Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler wurde die Diazoverbindung nicht verändert. Es mußte also, um eine Reaktion überhaupt zu ermöglichen, unter Druck erhitzt werden.

b) 2 g Diazoverbindung wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich, daß keine Reaktion eingetreten war. Die Diazoverbindung war unverändert. Darauf wurde wieder zugeschmolzen und abermals drei Stunden auf 120—130° erhitzt. Jetzt war beim Öffnen des Rohres Druck vorhanden, der Inhalt hatte sich fast vollständig zersetzt unter Abscheidung harziger und kohliger Massen. Dabei war Schwefelsäure entstanden, die ihrerseits die Bildung von Äthyläther aus dem Alkohol verursacht hatte. Diphenylaminsulfosäure war auch nicht in Spuren nachzuweisen.

c) Der Versuch b wurde mit gewöhnlichem Alkohol (96 %) wiederholt, ohne ein anderes Resultat zu ergeben.

2. Zur Einführung des Wasserstoffs für den Stickstoff von Diazoverbindungen ist in der Literatur auch alkalische Zinnlösung empfohlen worden.[1])

Ich habe auch dieses Verfahren anzuwenden versucht.

4 g Diazoverbindung wurden mit wenig Wasser angerührt und dann in eine Zinnoxydulnatronlösung (16 g Zinnchlorür, 56 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,30) unter Umrühren langsam eingetragen. Es trat starke Gasentwickelung auf. Nachdem alles eingetragen war, wurde auf dem Wasserbade bis 80° erwärmt, wobei sich die ursprünglich rote Farbe in braun veränderte. Dann wurde mit Salzsäure neutralisiert und vom abgeschiedenen Zinnhydroxyd filtriert. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Zinn gänzlich zu entfernen. Nach dem abermaligen Filtrieren wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug hinterließ beim Verdampfen einen sauer reagierenden grauen Rückstand, der 0,7 g wog und mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung lieferte.

Der Rest des Reaktionsproduktes befand sich in dem Zinnhydroxydniederschlag und konnte durch Behandeln mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure daraus gewonnen werden. Diese Substanz ließ

1) Effront, Ber. **17**, 2329; Friedländer, das. **22**, 587.

sich ebenfalls diazotieren und lieferte dann mit β-Naphtoldisulfosäure *R* einen Azofarbstoff von derselben Nuance wie die ursprünglich zu diesem Versuch benutzte Diazoverbindung. Bei diesem Versuch scheint also durch die alkalische Zinnoxydullösung im wesentlichen eine Reduktion der Diazoverbindung zur ursprünglichen Aminosulfosäure unter Entwickelung von Stickstoff stattgefunden zu haben. Ob daneben auch die oben erwähnte Einwirkung der Natronlauge auf die Diazoverbindung zur Geltung kam und andere Reaktionsprodukte, die sich als primäre Basen verhalten, erzeugte, ist nicht näher festgestellt.

Jedenfalls konnte bei dem angestellten Versuch Diphenylaminsulfosäure nicht isoliert werden.

Nachdem der erste Weg, die Konstitution der Aminosulfosäure E zu ermitteln, sich nicht gangbar erwiesen hatte, habe ich einen anderen eingeschlagen, welcher ohne große Schwierigkeiten zu dem gewünschten Ziele führte. Es zeigte sich nämlich, daß durch Ätzkali eine Spaltung des Moleküles der Aminosulfosäure in einer je nach den Bedingungen mehr oder weniger glatten Weise erreicht werden kann.

Schmilzt man Aminodiphenylaminsulfosäure E mit überschüssigem Ätzkali im Silbertiegel, so entweichen Dämpfe, und wenn man sie in einem übergehaltenen Becherglase auffängt, läßt sich leicht konstatieren, daß das kristallinische Sublimat, welches sich am Glase ansetzt, p-Phenylendiamin ist. Um die stattfindende Zersetzung näher zu studieren, habe ich mehrere derartige Schmelzen im Vakuum ausgeführt. Hierdurch wird der doppelte Vorteil erreicht, daß einerseits der oxydierende Einfluß des Luftsauerstoffs ausgeschaltet, andererseits die entstehenden flüchtigen Substanzen möglichst schnell der Schmelze entzogen und vor weiterer Zersetzung bewahrt werden.

Von verschiedenen so ausgeführten gleichartigen Schmelzen beschreibe ich die Untersuchungsergebnisse an der folgenden.

15 g Kaliumsalz der Sulfosäure E wurden mit 50 g Ätzkali innig gemischt in eine Glasretorte eingefüllt. Letztere wurde mit einer Vorlage verbunden und dann mit der Wasserstrahlpumpe auf 15 mm evakuiert. Die Vorlage wurde nun mit flüssiger Luft gekühlt und der Retorteninhalt 20 Minuten lang mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Es entwichen weiße Dämpfe, welche sich in der Vorlage kondensierten.

Untersuchung des Destillates.

Das so gewonnene Destillat roch nach Ammoniak und nach Anilin. Letztere Base ließ sich durch die Chlorkalkreaktion, durch Erzeugung von Diazobenzol und von Azofarbenreaktionen sicher nachweisen.

Ein großer Teil des Destillates war jedoch fest. Nach Behandlung mit Wasserdampf, wodurch beigemischtes Anilin verflüchtigt wurde, blieb die feste Substanz in kristallinischem Zustande zurück. Sie erwies sich als Base und ließ sich durch Sublimation leicht vollständig reinigen. Die so erhaltenen weißen Kristallblätter schmolzen bei 139° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2254 g Substanz gaben 0,5550 g CO_2 und 0,1506 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_8N_2$ (M = 107,32)
C 67,10	66,59 %
H 7,47	7,45 %

Hiernach konnte p-Phenylendiamin vorliegen, was durch folgende Versuche weiter bestätigt wurde:

1. Ein wenig der Substanz wurde in Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Sofort kristallisierte schwer lösliches Sulfat aus.

2. Ein Teil der Base wurde mit wenig Anilinchlorhydrat in verdünntem Alkohol gelöst und gab dann mit Eisenchlorid die blaugrüne Indaminreaktion des p-Phenylendiamins.

3. Ein anderer Teil wurde in Salzsäure gelöst und filtriert. Die salzsaure Lösung wurde gleichzeitig mit Chlorkalklösung in Salzsäure unter Kühlung eingetragen. Es schied sich sofort ein kristallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert und in weißen Nadeln erhalten wurde. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt verpuffte diese Substanz, übereinstimmend mit Chinondichlordiimid, bei 130°.

Untersuchung der rückständigen Kalischmelze.

Die Schmelze wurde mit Wasser aus der Retorte gespült und, alkalisch wie sie war, mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des ätherischen Auszugs roch stark nach Carbylamin und enthielt noch etwas p-Phenylendiamin, jedoch kein p-Aminodiphenylamin. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert. Es entwich schweflige Säure und zugleich fiel etwas unveränderte Sulfosäure aus. Die durch die Neutralisation noch warme Lösung wurde filtriert. Beim Erkalten schied sich eine kristallinische Substanz aus, welche abfiltriert wurde. Sie hatte saure Eigenschaften und ist ein Hauptprodukt der Reaktion. Ihre Untersuchung folgt unten.

Nach Abfiltrieren dieser Ausscheidung wurde das saure Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Es ging in die ätherische Lösung nur wenig einer nach Phenol riechenden Substanz.

Die mit Äther extrahierte Lösung wurde nun mit Soda alkalisch gemacht und zum dritten Male mit Äther ausgeschüttelt. Dadurch

konnte ein Körper isoliert werden, welcher die Reaktionen des p-Aminophenols zeigte. Er löste sich sehr leicht in Ätzkali, sowie in Salzsäure, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung gab bei Zusatz von Eisenchlorid anfangs rotviolette, dann blauviolette Färbung; nach einiger Zeit trat Chinongeruch auf, der sich beim Kochen mit überschüssiger Eisenchloridlösung verstärkte. Dieses Verhalten machte die Anwesenheit von p-Aminophenol, mit dem dieselben Reaktionen zum direkten Vergleich ausgeführt wurden, sehr wahrscheinlich; indessen wurde diese Substanz nicht in genügender Menge aus der Schmelze gewonnen, um weiter gereinigt und isoliert werden zu können.

Bei der Kalischmelze waren also als Reaktionsprodukte gefunden außer etwas Anilin, Phenol und Ammoniak erhebliche Mengen von p-Phenylendiamin, wahrscheinlich gemacht war ferner p-Aminophenol und als ein Hauptprodukt waren die bereits erwähnten Kristalle entstanden, welche ein besonderes Interesse dadurch hatten, daß sie sich als Sulfosäure erwiesen.

Die neu entstandene Sulfosäure war noch vermengt mit unveränderter Aminodiphenylaminsulfosäure E, ließ sich aber von dieser leicht durch Lösen in Wasser, in welchem sie viel leichter löslich ist, trennen.

Das Gemenge wurde mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser ausgekocht und filtriert. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle enthielten auch noch Aminosulfosäure E. Eine Probe der Mutterlauge aber lieferte beim Diazotieren und Kombinieren mit β-Naphtol nicht mehr den violetten Azofarbstoff der Aminosulfosäure E, sondern einen rein gelbroten von der Nuance des β-Naphtolorange (Sulfanilsäure-azo-β-naphtols).

Die Mutterlauge wurde nun stark eingeengt und die auskristallisierte Substanz nochmals aus Wasser umkristallisiert. Die Sulfosäure wurde in schönen Blättchen erhalten, die unter dem Mikroskop genau wie Sulfanilsäure einen rhombischen Querschnitt zeigen. Der Azofarbstoff mit β-Naphtol ist in seiner Nuance von dem entsprechenden Sulfanilsäurefarbstoff nicht zu unterscheiden. Beim Erhitzen der Substanz mit Braunstein und Schwefelsäure bekommt man ebenso wie bei Sulfanilsäure starken Geruch nach Chinon.

Kristallwasserbestimmung.

0,7190 g Substanz verloren bei 110° 0,0696 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2NSO_3 + 1\,aq$[1]) (M = 189,73)
H_2O 9,68 %	9,43 %.

1) Sulfanilsäure kristallisiert aus heißem Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser. Journ. f. prakt. Chemie **(II) 20**, 246.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde mit $\frac{N}{10}$-Barytwasser titriert unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator.

0,4432 g verbrauchten 25,88 ccm $\frac{N}{10}$-Barytwasser.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$
Mol.-Gew. = 171,26	171,85

Elementaranalyse.

0,1950 g der getrockneten Substanz gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$ (M = 171,85)
C 41,53	41,58
H 4,06	4,07

Auch das Baryumsalz der Sulfosäure wurde dargestellt und analysiert.

Kristallwasserbestimmung.

0,2387 g des aus Wasser kristallisierten, lufttrockenen Baryumsalzes verloren bei 110° 0,0280 g.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_6NSO_3)_2Ba + 3^1/_2$ aq (M = 540,66)
H_2O 11,73 %	11,58 %

Schwefelbestimmung.

0,1994 g getrocknetes Baryumsalz gaben 0,1926 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_6NSO_3)_2Ba$ (M = 478,08)
S 13,26 %	13,31 %

Durch diese analytischen Bestimmungen ist der definitive Beweis geliefert, daß Sulfanilsäure vorlag.

Es lag der Gedanke nahe, eine glatte Spaltung der Aminosulfosäure in Sulfanilsäure und p-Aminophenol dadurch zu erzielen, daß die Wirkung des schmelzenden Ätzkalis durch Wasserzusatz und Anwendung einer niedrigeren Temperatur gemildert wurde. Dieser Gedanke führte zu folgendem Versuch.

Es wurden 12 g Kaliumsalz der Sulfosäure E mit 30 g Ätznatron und 16 ccm Wasser im Rohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich, daß ein wenig Druck vorhanden war und etwas Anilingeruch auftrat. Der Inhalt wurde mit Wasser herausgespült. Durch Ausschütteln mit Äther konnte nichts extrahiert werden. p-Phenylen-

diamin war also nicht entstanden und Anilin nur in ganz minimaler Menge. Nun wurde angesäuert, wobei viel unveränderte Sulfosäure E ausfiel, dann wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Alkohol wiederholt ausgezogen. Hierbei bleibt die alkoholunlösliche Aminosulfosäure E zurück, während Sulfanilsäure in Lösung geht. Aus den vereinigten alkoholischen Extrakten wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und die alkalische Lösung, welche Sulfanilsäure enthielt, mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten einen dunkeln Rückstand (0,73 g), der durch Sublimation gereinigt und auf diese Art in weißen Kristallblättchen gewonnen wurde. Sie zeigten die oben beschriebenen Reaktionen auf p-Aminophenol und schmolzen unter Zersetzung bei 186—187°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2505 g gaben 0,6051 g CO_2 und 0,1455 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für C_6H_7NO (M = 108,27)
C 65,88 %	66,01 %
H 6,50 %	6,46 %

Diese Zahlen ebenso wie das ganze Verhalten stimmen auf p-Aminophenol.

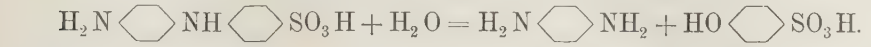
Aus der alkalischen Lösung wurde die Sulfanilsäure wieder isoliert und wie früher identifiziert. Ihre Menge wurde diesmal quantitativ durch Titrierung mit 5prozentiger Natriumnitritlösung bestimmt und zu 1,12 g gefunden.

Bei diesem Versuch war zwar die Hauptmenge der Aminosulfosäure unangegriffen geblieben; dafür sind als irgend in Betracht kommende Zersetzungsprodukte hier nur Sulfanilsäure und p-Aminophenol aufgefunden worden, und zwar in einem Verhältnis (1,12 g : 0,73 g), welches dem Verhältnis ihrer Molekulargewichte (1,12 : 0,71) ganz nahe kommt.

Schlußfolgerung für die Konstitution der Aminosulfosäure E.

Der Rückschluß, welcher aus den letztbeschriebenen Versuchen auf die Formel der Aminodiphenylaminmonosulfosäure E zu machen ist, ergibt sich zwanglos. Die Sulfosäure besitzt die Konstitution einer 4-Aminodiphenylamin-4'-sulfosäure und zerfällt beim Erhitzen mit starker Natronlauge glatt unter Wasseraufnahme in p-Aminophenol und Sulfanilsäure:

Bei der auf höhere Temperatur erhitzten Kalischmelze findet außer dieser noch eine andere Spaltung des Moleküls statt, wobei p-Phenylendiamin entsteht, daneben wahrscheinlich zunächst p-Phenolsulfosäure (die als solche nicht nachgewiesen ist) nach dem Schema



Produkte weiter eingreifender Zersetzung sind Phenol, Anilin, Carbylamin und Ammoniak. Bemerkenswerterweise konnte kein Reaktionsprodukt aufgefunden werden, bei welchem der Diphenylaminkern nicht gesprengt war, ein Zeichen, daß diese Sprengung leichter erfolgt, als etwa der Ersatz von SO_3H durch Hydroxyl.

Offenbar liegt auch bei dem etwas komplizierteren Verlauf der Zersetzung durch schmelzendes Kali in dem Umstande, daß unter den Zersetzungskörpern keine Trisubstitutionsprodukte vorhanden sind, und daß alle aufgefundenen Disubstitutionsprodukte Paraverbindungen sind, ein bestimmter Hinweis darauf, daß in der Aminodiphenylaminsulfosäure E beide Parastellungen zum Stickstoff des Diphenylamins besetzt sein müssen.

Die glatte Spaltung durch Natronlauge bei 160° nimmt jedenfalls den letzten Zweifel, daß die Sulfosäure E eine 4-Aminodiphenylamin-4'-sulfosäure ist.

Es sei hier ein Versuch angefügt, der von dem naheliegenden Gedanken eingegeben wurde, es möchte sich die 4-Aminodiphenylamin-4'-sulfosäure synthetisch aus p-Aminophenol und Sulfanilsäure herstellen lassen, analog den Kondensationen, wie sie mit Hilfe wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink oder Chlorcalcium, zuerst von Merz und Weith[1]) ausgeführt wurden.

Zu diesem Zwecke wurden molekulare Mengen von p-Aminophenol und Sulfanilsäure mit Chlorcalcium im Rohr auf 180° erhitzt. Die Substanzen hatten indessen nicht reagiert; bei Erhitzung auf höhere Temperatur trat Verharzung ein.

II. Konstitution der Aminodiphenylaminsulfosäure FS.

Ich habe versucht, auch die Konstitution der Aminodiphenylaminmonosulfosäure von Fränkel und Spiro direkt zu ermitteln, auf denselben beiden Wegen, welche ich zur Feststellung der Konstitutionsformel der Aminodiphenylaminmonosulfosäure E einschlug. Diese Bemühungen

1) Ber. **13**, 1298 (1880), **14**, 2343 (1881), cf. auch Friedländer, Ber. **16**, 2075 (1883). Calm, Ber. **16**, 2787 (1883).

haben zwar bei der Aminosulfosäure FS nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, wohl aber zur Darstellung neuer Verbindungen. Daher will ich die Versuche hier beschreiben.

Diazodiphenylaminmonosulfosäure FS.

30 g der Sulfosäure FS wurden mit 6 g kohlensaurem Natrium in 300 ccm Wasser gelöst, ebenso 8 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser. Beide Lösungen wurden vermischt. Die Mischung ließ ich in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in 200 ccm verdünnte Schwefelsäure einlaufen. Sehr bald beginnt sich die Diazoverbindung in hellbraunen Nadeln abzuscheiden. Die Kristalle wurden mit Wasser gewaschen.

Die trockne Diazoverbindung verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft. Die zurückbleibende Kohle verbrannte aschefrei.

Stickstoffbestimmung.

0,2024 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 23,5° und 756,5 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3SO_3$ (M = 273,17)
N 15,31 %	15,30 %

Die Diazoverbindung löst sich zum Unterschied von ihrer früher beschriebenen Isomeren in Alkohol auf, in kochendem Alkohol sogar mit Leichtigkeit; wenig löslich ist sie in Wasser, unlöslich in Äther. Von Sodalösung wird sie kaum aufgenommen, leicht jedoch mit gelbroter Farbe von Ätzalkalien. Die Lösung in Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak zersetzt sich schon binnen kurzer Zeit.

Die Diazoverbindung vereinigt sich mit β-Naphtol zu einem braunen, schwer löslichen Azofarbstoff und mit β-Naphtoldisulfosäure R zu einem rotvioletten.

Abbau der Diazoverbindung zu einer Diphenylaminmonosulfosäure.

10 g Diazoverbindung wurden mit 250 ccm Alkohol (96 %) am Rückflußkühler gekocht. Während die Diazoverbindung sich auflöste, begann gleichzeitig lebhafte Stickstoffentwicklung, und der Geruch nach Aldehyd machte sich bemerkbar. Es wurde so lange gekocht, als sich noch Stickstoff entwickelte. Dann wurde der Alkohol aus der klaren Lösung abdestilliert. Der Rückstand wurde zur Entfernung ätherlöslicher Zersetzungsprodukte mehrere Male mit Äther gewaschen. Es blieb ein hellgrauer Körper von sauren Eigenschaften zurück, der sich in Wasser, Soda und Alkohol leicht löste. Er bewies sich als Sulfosäure, welche keine Farbenreaktion mehr mit alkalischer Naphtol-

lösung zeigte und ebensowenig mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung lieferte.

Zur Bestimmung ihres Molekulargewichtes wurde diese Sulfosäure mit $\frac{N}{10}$-Natronlauge titriert. Als Indikator wurde Phenolphtalein benutzt.

1,000 g Substanz verbrauchten 39,8 ccm $\frac{N}{10}$-Natronlauge. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht der einbasischen Säure zu 251,3, während sich für Diphenylaminsulfosäure das Molekulargewicht 247,3 berechnet.

Zur weiteren Charakterisierung der Sulfosäure wurden verschiedene Salze, nämlich das Baryumsalz, Kaliumsalz und Kupfersalz dargestellt.

Baryumsalz der Diphenylaminsulfosäure.

Die Sulfosäure wurde mit Barytwasser versetzt, das überschüssige Baryum in der Siedehitze durch Kohlendioxyd entfernt, das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Das Baryumsalz schied sich in hellgrauen Kristallen aus.

I. 0,5448 g gaben beim Trocknen bei 105° 0,0349 g Wasser ab.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Ba + 2^1/_2$ aq (M = 663,7)
H_2O 6,41 %	6,73 %

II. 0,2202 g trockne Substanz gaben 0,0824 g $BaSO_4$.

III. 0,3374 g trockne Substanz gaben 0,0936 g H_2O und 0,5572 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Ba$ (M = 629,0)
Ba 22,02	21,68 %
C 45,05	45,44 %
H 3,11	3,18 %

Diphenylaminsulfosaures Kalium.

Das Kaliumsalz der Diphenylaminsulfosäure wurde aus dem Baryumsalz dargestellt durch Fällung mit kohlensaurem Kalium in der Hitze, Filtrieren, Abdampfen in einem Kolben mit Bunsenschem Ventil bis zur beginnenden Kristallisation. Das auskristallisierende Kaliumsalz wurde in glänzenden, bräunlichen Blättchen erhalten. Auf Ton abgesaugt und zwischen Fließpapier gepreßt, enthalten sie ein Mol. Kristallwasser.

0,3808 g lufttrockne Substanz verloren bei 105° 0,0242 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}NSO_3K + 1$ aq (M = 303,04)
H_2O 6,35	5,91 %

Kaliumbestimmung.

0,3566 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,1095 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}NSO_3K$ (M = 285,16)
K 13,79 %	13,62 %

Das auf gleiche Weise hergestellte Natriumsalz ist hygroskopisch. Es ist nicht analysiert worden.

Kupfersalz der Diphenylaminsulfosäure.

Das Kupfersalz wurde dargestellt durch Zusatz von Kupfervitriollösung zu einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes. Das in gleicher Weise wie das Kaliumsalz isolierte Kupfersalz kristallisiert als Gewirr feiner, verfilzter Nadeln aus.

Das lufttrockene Salz enthält 6 Mol. Kristallwasser. 0,4547 g verloren bei 105° 0,0756 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Cu + 6aq$ (M = 663,02)
H_2O 16,63 %	16,18 %

Kupferbestimmung.

0,3791 g der bei 105° getrockneten Substanz wurden in Wasser gelöst. Aus der zum Sieden erhitzten Lösung wurde das Kupfer mit Kalilauge gefällt und als CuO gewogen. Es wurden erhalten 0,0546 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Cu$ (M = 555,74)
Cu 11,48 %	11,36 %

Verhalten der Diphenylaminsulfosäure gegen Salzsäure unter Druck.

Konzentrierte Salzsäure spaltet beim Erhitzen die vorstehend beschriebene Diphenylaminsulfosäure leicht in Diphenylamin und Schwefelsäure.

1 g Diphenylaminsulfosäure wurde mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zwei Stunden im Rohr auf 115° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres ließen sich in der Flüssigkeit erhebliche Mengen von Schwefelsäure nachweisen. Aus der Lösung schieden sich Kristalle von salzsaurem Diphenylamin ab, welche durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt und dann durch Sublimation gereinigt wurden. Folgende Reaktionen dienten dazu, das Sublimat mit Diphenylamin zu identifizieren.

1. Eine kleine Probe wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ein Kriställchen Natriumnitrit zugegeben. Es entstand sofort eine tief dunkelblaue Farbe.

2. Eine alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung des Sublimates wurde mit Diazobenzolsulfosäure kombiniert. Es entstand

ein gelber Azofarbstoff, der genau dieselbe Nuance besaß wie Diphenylaminorange (Sulfanilsäureazodiphenylamin) und auch sonst sich in seinem Verhalten mit diesem zum Vergleich hergestellten, durch sein Kristallisationsvermögen ausgezeichneten Farbstoffe identisch zeigte.

Außer Diphenylamin und Schwefelsäure waren keine Spaltungsprodukte nachweisbar. Nur wenig unveränderte Sulfosäure wurde gefunden.

Verhalten der Diphenylaminmonosulfosäure in der Kalischmelze.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, die Diphenylaminsulfosäure mit Ätzkali zu schmelzen, in der Erwartung, so zu einem Oxydiphenylamin zu gelangen. Auffallenderweise ist dies nicht geglückt.

a) Ca. 1 g diphenylaminsulfosaures Natrium wurde in 6 g Ätzkali eingetragen, welches im Silbertiegel mit wenig Wasser zum Schmelzen erhitzt war. Schon beim Erhitzen mit kleiner Flamme entwichen Dämpfe, die nach Diphenylamin rochen. Sie wurden in einem übergestülpten Becherglas kondensiert. Die Dämpfe verdichteten sich zu einem Öle, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Es wurde mit Diphenylamin durch die nämlichen Reaktionen identifiziert wie im vorigen Versuche.

Die Schmelze wurde weiter erhitzt, bis eine Probe beim Ansäuern starken Geruch nach schwefliger Säure zeigte. Nach dem Erkalten wurde sie in Wasser gelöst. Beim Ansäuern fiel etwas unveränderte Sulfosäure in dunkeln Flocken aus. Das Filtrat zeigte ein wenig blaugrüne Fluoreszenz.

Durch Äther ließen sich nur geringe Mengen Substanz ausschütteln. Der minimale Rückstand, welcher nach Abdestillation des Äthers blieb, hatte nicht die Eigenschaften eines Oxydiphenylamins. Er wurde durch Kochen mit Phtalsäureanhydrid auf Resorcin geprüft, da die Bildung von Metaderivaten des Benzols aus der verschmolzenen Diphenylaminsulfosäure besonderes Interesse gehabt hätte. Es war aber kein Resorcin entstanden. Auch aus der wässerigen Lösung waren weitere Reaktionsprodukte nicht zu isolieren; sie enthielt nur anorganische Salze und etwas unveränderte Sulfosäure.

b) Ein zweiter Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

5 g des Natriumsalzes wurden mit 15 g fein gepulvertem Ätzkali innig vermischt. Das Gemisch wurde in eine Retorte gebracht, welche nebst Vorlage mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. Die Vorlage wurde mit flüssiger Luft gekühlt. In ihr sammelten sich beim Erhitzen der Retorte bald größere Mengen einer einheitlichen Substanz, die durch die früheren Reaktionen als reines Diphenylamin erkannt

wurde. Die Schmelze wurde aus der Retorte mit Wasser herausgespült. Aus der alkalischen Lösung ließen sich noch geringe Mengen Diphenylamin mit Äther ausschütteln. Beim Ansäuern war ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Auch ließ sich Schwefelsäure in geringen Mengen nachweisen. Ein Phenol oder Aminophenol oder irgend ein anderes wohldefiniertes Spaltungsprodukt außer Diphenylamin konnte nicht aufgefunden werden.

Verhalten der Aminodiphenylaminsulfosäure FS gegen schmelzendes Kali.

In der Hoffnung, daß die Aminosulfosäure FS sich in ähnlicher Weise wie die Aminosulfosäure E durch Ätzalkali würde spalten lassen, habe ich auch auf die erstgenannte Säure bei einem Versuch schmelzendes Ätzkali, bei einem andern starke Natronlauge einwirken lassen.

a) 10 g Kaliumsalz der Säure FS wurden mit 35 g Ätzkali innig gemischt und in einer Retorte im Vakuum von 12 mm erhitzt. Aus der beim Erhitzen aufschäumenden Schmelze ging nur sehr wenig Destillat in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage. Es bestand aus etwas Anilin und wenig eines festen Körpers, der die Eigenschaften des p-Aminodiphenylamins zeigte. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst. Aus der alkalischen Lösung ließ sich ein fester Körper mit Äther ausschütteln, welcher durch folgende Reaktionen als p-Aminodiphenylamin erkannt wurde.

1. Die wässerige stark verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid zuerst Violett-, dann Rotfärbung, beim Stehen wird die Farbe grün.

2. Bei Anstellung der gleichen Reaktion mit salzsaurem Salz der Base entsteht rasch hintereinander rotviolette, blaue, grüne Färbung unter Abscheidung eines dicken, grünen Niederschlages.

3. Bei Zusatz von Chlorkalklösung entsteht eine gelbrote Trübung.[1])

Die alkalische Lösung wurde angesäuert. Dabei trat sehr starker Geruch nach schwefliger Säure auf. Zugleich fiel ein dunkler Niederschlag aus. Dieser erwies sich als stark oxydierte Sulfosäure von Fränkel und Spiro. Aus der sauren Lösung ließ sich durch Äther nichts Nennbares mehr ausschütteln. Beim Eindampfen wurde außer anorganischen Salzen nur etwas unveränderte Säure gewonnen.

b) 7 g Kaliumsalz der Sulfosäure FS wurden mit 20 g Ätznatron und 8 ccm Wasser im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser ausgespült. Durch Äther ließen sich ziem-

1) Cf. Caro, Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturf. und Ärzte in Frankfurt (1896), 2. Teil, I, 119.

liche Mengen eines Körpers ausschütteln, der mit Hilfe der früher angewendeten Reaktionen als p-Aminodiphenylamin festgestellt wurde. Als weiteres Spaltungsprodukt ließ sich nur noch schweflige Säure in größeren Mengen nachweisen, während Schwefelsäure nur in minimaler Menge entstanden war. Ein großer Teil der Sulfosäure war unzersetzt. Das p-Aminodiphenylamin wurde aus Wasser umkristallisiert. Es kristallisierte in Nadeln vom Schmelzpunkt 66—68°. Von der exsikkatortrockenen Substanz wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,1940 g Substanz gaben 0,5579 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$ (M = 182,78)
C	78,32 %	78,19 %
H	6,66 %	6,56 %

Das einzige Reaktionsprodukt, welches bei Einwirkung von Ätzalkalien auf Aminodiphenylaminsulfosäure FS gefaßt werden konnte, ist demnach p-Aminodiphenylamin. Die Sulfogruppe wird in diesem Falle früher aus dem Molekül herausgedrängt, ehe eine Spaltung des Imids erfolgt. Für sie aber tritt nicht Hydroxyl, sondern Wasserstoff ein, wie dies auch in analogen Fällen, z. B. beim Schmelzen von Sulfanilsäure mit Ätzkali, schon beobachtet wurde.[1])

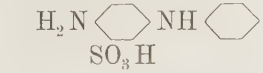
Wenn auch die vorstehenden Versuche zur direkten Ermittelung der Konstitution der Aminodiphenylaminsulfosäure FS ihr Ziel verfehlt haben, so läßt sich doch die Konstitution mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Bildungsweise ableiten.

E. von Meyer[2]) und Bretschneider stellten nämlich fest und Bamberger und Hindermann[3]) haben diese Beobachtung bestätigt, daß bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin o-Aminobenzolsulfosäure gebildet wird. Als Zwischenprodukt entsteht Phenylsulfaminsäure; die Sulfogruppe wandert dann in Orthostellung zum Stickstoff. Ein analoger Fall liegt bei der Darstellung von Aminodiphenylaminsulfosäure FS aus p-Nitrosodiphenylamin und schwefligsaurem Natrium vor. Auch hier ist als entsprechendes Zwischenprodukt die Sulfaminsäure des Diphenylamins

anzunehmen. Aller Wahrscheinlichkeit nach muß die Sulfogruppe bei der dann erfolgenden Umlagerung in Orthostellung zu NH_2 auch hier

1) Beilstein, Handbuch der org. Chemie, 3. Aufl. 1896, II, S. 569.
2) Verhandl. d. 68. Naturforschervers. (1896), 2. Teil, I, 102.
3) Ber. **30**, 654 (1897).

treten, d. h. die Sulfosäure FS muß die Konstitution einer 4-Aminodiphenylamin-3-sulfosäure haben nach dem Schema



Zieht man freilich Naphtalinderivate zum Vergleich heran, so steht fest, daß bei der Einwirkung schwefligsaurer Salze auf 1-Nitronaphtalin,[1]) auf 1-Nitroso-2-naphtol[2]) oder auch 2-Nitroso-1-naphtol[3]) die Sulfogruppe in vierte Stellung tritt.

Gleichwohl bleibt die obige Annahme für die Konstitution der Aminodiphenylaminsulfosäure FS berechtigt. Denn die Parastelle zu NH_2 ist hier besetzt, die Metastellung aber ausgeschlossen, da die Konstitution der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure der Fischerschen Säure zukommt, die von der Säure FS verschieden ist. Es bliebe nur die Möglichkeit einer Wanderung der Sulfogruppe in den anderen Kern übrig, welche ganz unwahrscheinlich und ohne Analogie ist.

Aus demselben Grunde kommt der von mir dargestellten Diphenylaminmonosulfosäure die Konstitution

zu. Sie ist mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit eine Metasulfosäure.

Sie ist verschieden von der einzigen bekannten Diphenylaminmonosulfosäure, deren Darstellung aus Diphenylamin zuerst von Merz und Weith[4]) angegeben, dann von Gnehm und Werdenberg[5]) verbessert worden ist. Die Verschiedenheit geht sofort hervor aus dem Vergleich der Löslichkeit der Baryumsalze, sowie aus der Verschiedenheit des Kristallwassergehaltes der Baryum- und Kupfersalze:

	Diphenylaminsulfosäure Gnehm und Werdenberg	Diphenylaminsulfosäure Schöner
Baryumsalz . .	schwer löslich in Wasser ohne Kristallwasser	leicht löslich in Wasser $2^1/_2$ Mol. aq
Kupfersalz . . .	2 Mol. aq	6 Mol. aq

1) Piria, Ann. **78**, 31 (1851).
2) E. von Meyer, Verhandl. der 68. Naturforschervers., 1896, 2. Teil, I, 102.
3) Böniger, Ber. **27**, 23.
4) Ber. **6**, 1512.
5) Zeitschrift f. angew. Ch., 1899, 1027, 1051.

Zusammenfassung.

Durch die vorliegende Arbeit ist gezeigt worden, daß die Sulfurierung von p-Aminodiphenylamin mit Schwefelsäure von 100 % H_2SO_4 zu einer neuen p-Aminodiphenylaminsulfosäure führt. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Säure habe ich studiert und mit denen von zwei anderen isomeren Sulfosäuren, der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure von P. Fischer und der p-Aminodiphenylaminsulfosäure FS von Fränkel und Spiro verglichen. Zu diesem Zwecke mußten die Eigenschaften dieser beiden Isomeren auch erst näher festgestellt werden; namentlich war die Sulfosäure FS sowohl hinsichtlich ihrer Darstellung wie ihrer Eigenschaften und ihrer Derivate bisher ganz ungenügend beschrieben.

Die wichtigsten von mir ermittelten Eigenschaften der drei Aminodiphenylaminmonosulfosäuren stelle ich in nachfolgender Tabelle zusammen.

Vergleich der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren.

	4-Amino-diphenylamin-4'-sulfosäure	4-Amino-2-sulfo-säure (P. Fischer)	Sulfosäure FS (4-Amino-3-sulfo-säure)
1000 ccm Wasser lösen bei 100°	7,597 g	14,839 g	9,647 g
1000 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur . . .	0,740 g	1,720 g	3,865 g
Die freie Sulfosäure kristallisiert aus Wasser mit .	2 aq.	1 aq.	3 aq.
Das Baryumsalz kristallisiert aus Wasser mit	6 aq.	1 aq.	5 aq.
Färbung der wässerigen Lösung der Säure mit Eisenchlorid	rotgelb	rotviolett, nach einiger Zeit in grün umschlagend	violettrot, in grün umschlagend
Färbung der wässerigen Lösung der Säure mit $K_2Cr_2O_7$ + Essigsäure	rotgelb	bordeauxrot	bordeauxrot, dann mißfarben, schließlich fast schwarz.

Im zweiten Teile der Arbeit wurde sodann der Nachweis geführt, daß der Sulfosäure E die Konstitution einer 4-Aminodiphenylamin-

4'-sulfosäure zukommt, da sie durch Ätzalkali sich glatt spalten läßt in Sulfanilsäure und p-Aminophenol.

Es wurde ferner gezeigt, daß die Sulfosäure FS ihrer Bildung gemäß nach aller Wahrscheinlichkeit eine 4-Aminodiphenylamin-3-sulfosäure ist.

An Abkömmlingen der genannten Sulfosäuren wurden außer den Salzen auch die Diazoverbindungen dargestellt, analysiert und beschrieben, sowie eine neue aus der Sulfosäure FS hervorgegangene Diphenylaminmonosulfosäure.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Heinrich Max Bernhard Schöner, am 30. Mai 1884 zu Freyburg a. Unstrut als Sohn des Kaufmanns Oscar Schöner. Von 1890—1893 besuchte ich die Bürgerschule zu Freyburg, von 1893—1896 eine Privatschule und von 1896—1903 das Domgymnasium zu Naumburg a. Saale, welches ich am 4. März 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Darauf studierte ich in Halle Chemie. Vom 1. April 1907—1908 genügte ich meiner Militärpflicht beim 106. Inf.-Regt. in Leipzig.

Am 21. Oktober 1904 bestand ich das Verbandsexamen und am 11. Juli 1908 das Rigorosum.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: Dorn, Ebbinghaus, Erdmann, Vaihinger, Volhard, Vorländer.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.